بازیابی روی از غبار کوره‌ی قوس الکتریکی به کمک کربن و فروسیلیسیم★

سید محسن موسوی نژاد[۱] احد ضابط[۲]

چکیده

در این تحقیق، یک فرایند دو مرحله‌ای برای بازیابی روی از غبار کوره‌ی قوس الکتریکی به کمک کربن و فرو سیلیسیم ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که جایگزینی کربن با مقدار کافی از سیلیسیم باعث تشکیل سرباره مذاب شده و نرخ احیاء را تا سه برابر افزایش داده است. نتایج همچنین نشان می‌دهد دمای موضعی نمونه‌ها در اثر انجام واکنش‌های گرمازای سیلیکوترمی تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. نتیجه‌گیری می شود فاز مذاب سرباره سینتیک فرایند احیاء را از دو طریق افزایش می‌دهد. اول از طریق انحلال جزئی کربن که منجر به انجام واکنش های احیاء به صورت همگن در یک فاز می‌گردد. دوم با فراهم نمودن فصل مشترک گسترده بین اکسیدهای فلزی و مواد احیاءکننده.

واژه‌های کلیدی غبار کوره‌ی قوس الکتریکی، بازیابی روی، احیای کربوترمی، فروسیلیسیم، سرباره.

Zinc Recovery from Electric Arc Furnace Dust Using Carbon and Ferrosilicon

S. M. Moosavi Nezhad A. Zabett

Abstract

In this research, a two-step process for recovery of zinc from electric arc furnace dust using carbon and ferrosilicon has been introduced. Results show that substitution of carbon by sufficient amounts of silicon leads to the formation of liquid slag and improves the rate of reduction up to three times. Results also show that local temperature of samples increases up to 1100 °C as a result of exothermic silicothermic reduction reactions. It was concluded that the molten slag phase improves the kinetics of the process by two ways. First by partial dissolution of carbon which leads to the occurring reduction reactions homogenously in the liquid phase. Second by providing extensive interfacial area between the metal oxides and reductants.

Keywords Electric Arc Furnace Dust, Zinc recovery, Carbothermic reduction, Ferrosilicon, Slag.

★ نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۷/۲۵ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹٦/۷/۲۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) استادیار مجتمع آموزش عالی گناباد.

(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: ahad@um.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v30i2.59564

مقدمه

غبار کوره قوس الکتریکی یکی از مهمترین محصولات جانبی صنعت فولادسازی محسوب می‌شود که تولید آن به بیش از ٦ میلیون تن در سال می‌رسد [3-1]. محتوای بالای روی موجود در غبار آن را به عنوان یکی از منابع ثانویه روی در دنیا مطرح کرده است. این مساله ناشی از این حقیقت است که در دهه‌های اخیر، مصرف روی افزایش یافته و به دلیل کاهش منابع دسته اول روی، استفاده از منابع ثانویه همچون غبار کوره‌های فولادسازی، باتری‌های کربن-روی و غبار کوره‌های ذوب برنج افزایش یافته است. زمانی که قراضه‌های گالوانیزه در کوره‌ی قوس الکتریکی استفاده می‌شوند تقریباً تمامی روی موجود در قراضه در غبار جمع می‌گردد و علت آن نیز پایداری کم روی در فولاد مذاب و سرباره است[4].

روی موجود در غبار عمدتاً در دو شکل اکسید روی و فریت روی ($ZnFe_2O_4$) ظاهر می‌شود. روش‌های صنعتی بازیابی روی از غبار عموماً در دو دسته روش‌های هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی طبقه‌بندی می‌شوند [4]. مبنای روش‌های هیدرومتالورژی انحلال روی موجود در غبار در محلول‌های اسیدی یا بازی همچون HCl, H_2SO_4,HNO_3, NaOH و در نهایت استخراج روی از محلول به روش الکترولیز است [4]. در روش‌های پیرومتالورژی اکسید روی بوسیله یک عامل احیاء کننده (عمدتاً زغال)، در دماهای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد احیا شده و روی به شکل اکسید روی و یا روی فلزی بدست می‌آید. در حال حاضر روش‌های هیدرومتالورژی به دلیل انحلال پذیری بسیار اندک فریت روی در محلولهای اسیدی و بازی، از کاربرد کم‌تری در صنعت برخوردار است و بیش از ۹۵٪ روی به روش‌های حرارتی از غبار استحصال می‌گردد [4].

بخش زیادی از هزینه های بازیابی روی در روش‌های پیرومتالورژی مربوط به تامین انرژی لازم برای انجام واکنش‌های احیاء در دماهای بالاست [5]. کاهش دما و زمان یک چرخه‌ی کامل از فرایند بازیابی روی در روش‌های حرارتی، می‌تواند تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی کاهش هزینه‌های تولید و مقرون به صرفه‌تر شدن آن‌ها نماید. اخیرا گرابدا و همکارانش [6] از نوعی از مواد Brominated Flame Retardant (BFR) که از دورریزهای صنایع الکترونیک محسوب می‌شود به عنوان ماده احیاءکننده غبار استفاده کرده‌اند. این ماده در دماهای پایین به راحتی تجزیه شده و در اثر واکنش با روی آن را به شکل $ZnBr_2$ به فاز گازی منتقل نماید. آن‌ها توانستند به بازیابی ۸۵٪ روی در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد نایل شوند. استفاده از ماده خطرناک BFR به مقدار بسیار بالا (سه برابر وزن غبار) و همچنین تولید حجم بالایی از گازهای سمی در حین بازیابی روی، استفاده از این فرایند را در صنعت غیرممکن می‌سازد. راه‌حلی دیگر استفاده از فروسیلیسیم به عنوان عامل احیاءکننده‌ی ثانویه درکنار کربن است. در سالهای اخیر در تعدادی از تحقیقات امکان استفاده از فروسیلیسیم در مجاورت کربن به منظور افزایش سینتیک احیای کنسانتره‌های فلزی، بررسی شده است [10-7]. در تمامی این تحقیقات به تاثیر مثبت افزایش فروسیلیسیم بر افزایش سرعت و راندمان فرایند احیاء اشاره شده است و دو دلیل اصلی برای آن ذکر شده است. اول این‌که سیلیسیم خود به عنوان یک عامل احیاءکننده در کنار کربن عمل می‌کند و دوم این‌که واکنش‌های گرمازای سیلیکوترمی بخشی از گرمای مورد نیاز برای احیای کربوترمی را فراهم می‌کنند. این مساله هم از نظر سینتیکی و هم از نظر ترمودینامیکی باعث بهبود احیای کربوترمی می‌گردد. از طرفی سیلیسیم باعث تشکیل فاز SiO_2 شده که در مجاورت اکسیدهای دیگر موجود در غبار، شرایط لازم برای تشکیل فاز سرباره با نقطه‌ی ذوب پایین‌تر را فراهم آورده و از این طریق نیز می‌تواند باعث افزایش سینتیک احیای اکسید روی گردد. بر اساس آنچه توسط مین و همکارانش [11] بیان شده است، سرباره باعث ایجاد فصل مشترک گسترده میان اکسیدهای فلزی و عوامل احیاء می‌گردد و لذا نقش تعیین کننده‌ای بر احیاء می‌گذارد. در مقاله قبلی به بررسی ترمودینامیکی بازیابی غبار در مجاورت کربن و سیلیسیم پرداخته و نشان دادیم استفاده از سیلیسیم شرایط لازم برای تشکیل فاز سرباره در دمای ۱۰۵۰-۹۵۰ درجه سانتیگراد را ایجاد می نماید [12]. در این

مقاله تلاش بر آنست تا تاثیر افزایش فروسیلیسیم بر سینتیک فرایند از طریق تست‌های آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گیرد. به منظور جلوگیری از ورود برخی ناخالصی‌ها و ترکیبات فرار همچون کلرید سدیم و پتاسیم در محصول نهایی یک مرحله پیش‌گرمایش در دمای ۸۷۵ درجه سانتیگراد نیز بر روی غبار انجام شده است.

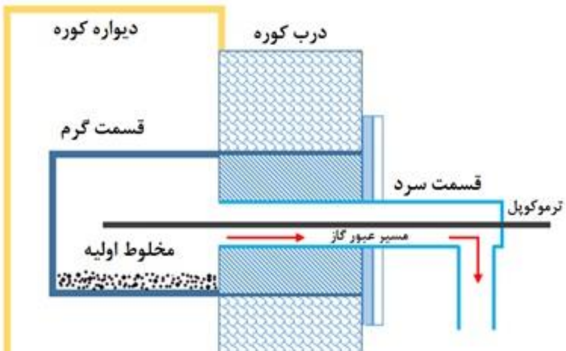
روش تحقیق و مواد

غبار اولیه مورد استفاده در آزمایشات، غبار کوره‌ی قوس الکتریکی مجتمع فولاد اسفراین بوده است. این غبار به منظور تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی این ماده توسط دستگاه جذب اتمی تعیین گردید. همچنین درصد ورنی کلر و کربن به ترتیب به روش‌های کروماتوگرافی گازی و جذب مادون قرمز احتراقی تعیین گردید. به منظور آشنایی دقیق‌تر با غبار اولیه، تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی و همچنین توزیع اندازه ذرات و الگوی اشعه ایکس مربوط به غبار اولیه تهیه و مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد احیاءکننده مورد استفاده، پودر گرافیت (کربن) و فروسیلیسیم بوده است. پودر گرافیت با خلوص ۹۹/۸۵٪ بوده است و ۹۵٪ از ذرات آن دارای قطری کم‌تر از ۳۰ میکرومتر بوده‌اند. پودر فروسیلیسیم مورداستفاده حاوی ۷۵٪ سیلیسیم و ۲۴٪ آهن، ۰/۹ ٪ آلومینیم و ۰/۱ ٪ کربن بوده است. اندازه ذرات فروسیلیسیم مورد استفاده کم‌تر از ۵۳ میکرومتر بوده است.

در مرحلهٔ پیش‌گرمایش ۱۰۰ گرم از غبار اولیه در یک بوته آلومینا قرار داده شد و به مدت ٤ ساعت در دمای ۸۷۵ درجه سانتیگراد در کوره‌ی مافل الکتریکی حرارت دهی گردید. پس از پایان فرایند حرارت دهی کوره خاموش شده و نمونه در کوره سرد گردید. در نهایت جامد باقی مانده (با عنوان غبار پیش‌عملیات) از بوته خارج شده و برای انجام مرحله اصلی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

در مرحله بازیابی روی از یک محفظه واکنش استوانه‌ای برای انجام آزمایشات استفاده گردید. شماتیک این محفظه در شکل (۱) نشان داده شده است. این قطعه از دو بخش مجزا یکی برای تبخیر روی (منطقه گرم) و دیگری بر انتقال آن به خارج از محفظه اصلی واکنش‌ها و چگالش روی (منطقه سرد) تشکیل شده است. در هر آزمایش ۲ گرم از غبار پیش-عملیات به همراه مقادیر متفاوتی از کربن و فروسیلیسیم به خوبی مخلوط شده و در قسمت گرم بوته قرار می‌گیرد. سپس دو بخش محفظه واکنش به همدیگراتصال می‌یابد. پس از رسیدن کوره به دمای مورد نظر محفظه واکنش از سوراخی که درون درب کوره تعبیه شده است به داخل کوره هدایت می‌گردد. یک ترموکوپل میله‌ای نیز از سوراخی که در انتهای منطقهٔ سرد قرار دارد وارد کوره شده تا امکان اندازه گیری دقیق دمای نمونه در حین حرارت دهی را فراهم آورد. لحظهٔ ورود محفظهٔ فولادی به درون کوره، زمان شروع آزمایشات محسوب شده است. پس از اتمام زمان آزمایش، بوته از داخل کوره خارج شده و به آرامی تا دمای محیط سرد می‌گردد. سپس دو بخش از محفظهٔ واکنش از همدیگر جدا شده و جامد باقی مانده از بوته خارج می‌گردد تا ترکیب شیمیایی آن تعیین گردد.



شکل ۱ محفظه واکنش استوانه‌ای فولادی برای مرحله‌ی بازیابی روی

برای هر نمونه، درصد بازیابی روی و یا حذف ترکیبات فرار (η) بر اساس رابطه زیر محاسبه شده است:

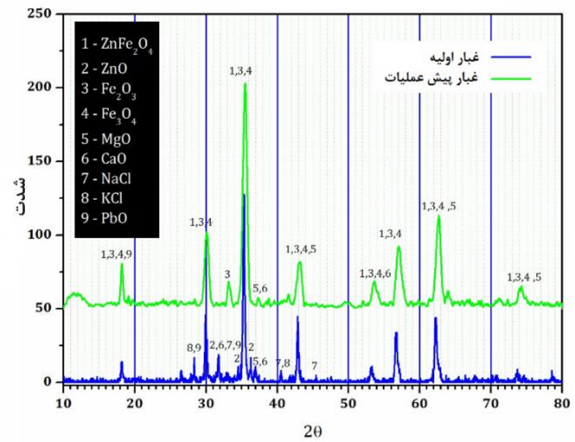
$$\eta_E(wt\%) = \frac{Wt_i^E*M_i^T - Wt_f^E*M_f^T}{Wt_i^E*M_i^T}*100 \qquad (۱)$$

که در این رابطه Wt_i^E و Wt_f^E به ترتیب درصد وزنی عنصر E قبل و بعد از فرایند حرارتی و همچنین M_i^T و M_f^T وزن کامل فاز جامد اولیه و نهایی است. قابل ذکر است در آزمایش‌هایی که تنها از کربن به عنوان عامل احیاءکننده استفاده شده است، مخلوط غبار پیش‌عملیات و ۱۵٪ کربن به کار رفته است. همچنین در آزمایش‌هایی که در حضور کربن و سیلیسیم انجام شده است، از مخلوط غبار پیش‌عملیات همراه با ۱۰٪کربن و ۷/۵ ٪ سیلیسیم استفاده شده است.

محاسبات ترمودینامیکی به کمک نرم افزار FactSage و در ماژول نرم افزاری Equilib انجام شده است. در این ماژول، ترکیب شیمیایی مواد اولیه و مقدار آن‌ها به عنوان ورودی داده می‌شود. سپس نرم افزار در دما و فشار مورد نظر فازهای پایدار را در لحظه‌ی تعادل تعیین می‌نماید. مبنای تعادل رسیدن به کمترین انرژی آزاد می باشد.

نتایج و بحث

شکل (۲) الگوی اشعه ایکس غبار اولیه را نشان می‌دهد. بر اساس این الگو، بخش عمده‌ی غبار را ترکیباتی همچون فریت روی، هماتیت و مگنتیت تشکیل می‌دهند. در کنار این ترکیبات، اکسیدهای روی، کلسیم و منیزیم به همراه مواد فراری همچون هالیدهای قلیایی و اکسید سرب قابل مشاهده هستند. کلر به صورت کلرید سدیم و پتاسیم وجود دارد و دیگر فاز های کلر یدی همچون کلر ید روی و آهن مشاهده نشده‌اند. کلرید روی فرار بوده و می‌تواند در فرایند پیش‌عملیات از غبار خارج شده و باعث تلفات روی گردد. بر اساس برخی تحقیقات، احتمال جایگزینی جزئی برخی ازکاتیون‌های فلزی با آهن در ترکیب‌های مگنتیکی و هماتیتی وجود دارد اما به دلیل هم‌پوشانی زیاد میان قله‌های این فازها با فاز مگنتیت امکان اظهار نظر قطعی در مورد وجود یا عدم وجود آن‌ها نیست [13].



شکل۲ الگوس اشعه‌ی ایکس غبار اولیه و غبار پیش‌عملیات

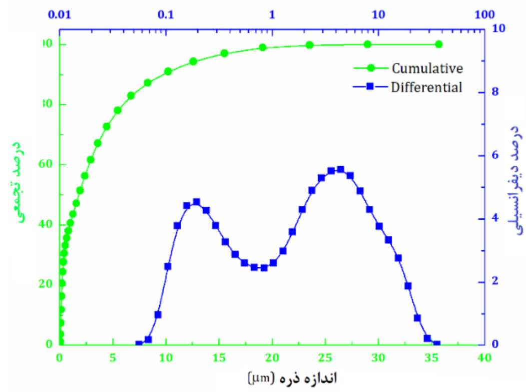
ترکیب شیمیایی غبار اولیه در جدول (۱) آمده است. همانطور که مشاهده می شود آهن و روی بخش اصلی غبار را به خود اختصاص داده‌اند. وجود ۲/۱ ٪ کربن در غبار نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. وجود کربن در غبار اولیه می‌تواند در فرایند پیش‌عملیات باعث احیای اکسید روی و اتلاف آن گردد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی غبار اولیه (غبار مجتمع فولاد اسفراین)

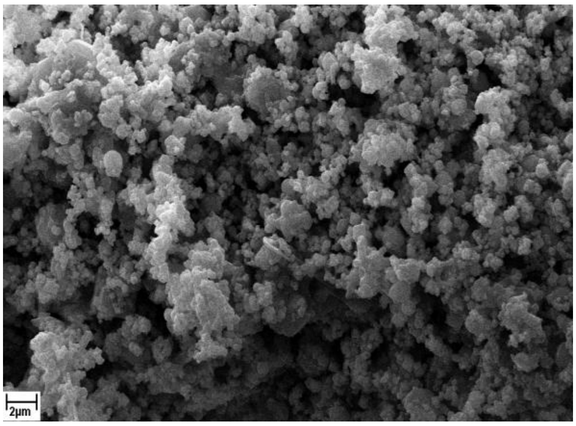
عنصر	آهن	اکسیژن	روی	کلسیم	سرب	پتاسیم	سیلیسیم
درصد وزنی	۳۰/۰۰	۲۴/۷	۱۹/۰۲	۴/۵	۰/۹۹	۲/۸	۰/۱۶
عنصر	سدیم	منیزیم	آلومینیم	کروم	کلر	کربن	کادمیوم
درصد وزنی	۳/۳۸	۴/۹۹	۰/۵۳	۰/۳۴	۶/۴۵	۱/۲	۰/۰۴

توزیع اندازه ذرات غبار اولیه در شکل (۳) به نمایش درآمده است. قطر متوسط ذرات ۱/٤ میکرومتر است و ۹۰٪ ذرات کوچک‌تر از ۱۰ میکرومتر هستند. توزیع دو قله‌ای نشان دهنده وجود دو سری از ذرات با ابعاد ریز و درشت می‌باشد. ذرات بزرگ در اثر تف‌جوشی میان ذرات ریز، درون کوره و یا در قسمت‌های داغ فیلتر به وجود می‌آیند [15-14]. لی و سانگ [15] توزیع دو قله‌ای مشابهی را برای غبار کوره ی قوس الکتریکی مورد بررسی‌شان گزارش کرده‌اند. شکل (۳) نشان می‌دهد قله‌های دوگانه برای غبار اولیه، در مقادیر ۰/۲ و ۵ میکرومتر هستند و حدود ٤۰٪ ذرات کوچک‌تر از ۱ میکرومتر می‌باشند. شکل (٤) تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از غبار اولیه را نشان می‌دهد. وجود ذرات بسیار ریز (کم‌تر از یک میکرون) و همچنین آگلومره‌هایی از ذرات به هم چسبیده در این شکل نیز قابل مشاهده است. هر چند اغلب ذرات غبار، کروی شکل و یا با گوشه‌های گرد هستند اما ذرات چند وجهی نیز مشاهده می‌شوند.

مرحله‌ی پیش‌گرمایش به مدت ٤ ساعت در دمای ۸۷۵ درجه سانتیگراد بر روی غبار اولیه انجام شد. بررسی‌های ترمودینامیکی و آزمایشات نشان می‌دهد حرارت دهی در دماهای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد باعث اتلاف بیش از ۱٪ روی موجود در غبار می‌شود. آزمایشات همچنین نشان می‌دهد در زمان‌های کمتر از ٤ ساعت، کمتر از ۸۰٪ از ترکیبات فرار از غبار خارج شده‌اند. لذا دمای ۸۷۵ درجه سانتیگراد و زمان ٤ ساعت برای پیش‌عملیات انتخاب گردید.



شکل ۳ توزیع اندازه‌ی ذرات غبار اولیه



شکل ٤ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از غبار اولیه

جدول (۲) ترکیب شیمیایی غبار پیش‌عملیات را گزارش کرده است. همانطور که مشاهده می‌شود درصد قابل توجهی از عناصر کلر، سدیم، پتاسیم و سرب از غبار خارج شده‌اند شکل (۲) نیز الگوی اشعه ایکس مربوط به غبار پیش‌عملیات را کنار الگوی غبار اولیه نشان می‌دهد. قله‌های مربوط به ترکیبات کلرید سدیم و پتاسیم و همچنین اکسید روی به کلی ناپدید شده است. این موضوع نشان دهنده‌ی موفقیت آمیز بودن فرایند پیش‌عملیات در حذف ترکیبات فرار است. بر مبنای جدول (۲)، درصد جدایش برای عناصر پتاسیم، سرب و سدیم به ترتیب ۹۸٪، ۹٤٪ و ۸۸٪ به دست می‌آید. این ترکیبات به دلیل فشار بخار بالایی که در مقایسه با اکسیدهای پایدار موجود در غبار دارند در دماهای نسبتاً پایین تبخیر شده و از غبار خارج می‌گردند. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد تشکیل ترکیبات پایدار از سدیم همچون $NaAlO_2$، Na_2CrO_4، $Na_4CaSi_3O_9$ در دماهای بالا دلیل اصلی پایین‌تر بودن میزان جدایش سدیم نسبت به سرب و پتاسیم بوده است.

ترکیب عنصری غبار پیش‌عملیات نشان می‌دهد حذف ترکیبات فرار از غبار باعث افزایش درصد وزنی دیگر عناصر شده است. به عنوان مثال درصد روی از ۱۹/۰۲٪ به ۲۱/٤٥٪ افزایش یافته است. همچنین نتایج حاکی از آن است که میزان اتلاف روی در فرایند پیش‌گرمایش کم‌تر از ۱٪ بوده است.

جدول ۲ ترکیب شیمیایی غبار پیش‌عملیات

عنصر	آهن	اکسیژن	روی	منیزیم	کلسیم	سرب	سدیم
درصد وزنی	۳٤/۰۰	۲۹/۵	۲۱/٤۵	۵/۵۵	۵/۰۰	۰/۰٦	۰/٤۰
عنصر	آلومینیم	کروم	کلر	کربن	کادمیوم	سیلیسیم	پتاسیم
درصد وزنی	۰/۵۹	۰/۳۸	۰/٦۰	۲/۲۲	۰/۰۱	۰/۱٦	۰/۰۵

محاسبات ترمودینامیکی بازیابی روی از غبار اولیه در مجاورت کربن و سیلیسیم در مقاله قبل به طور مفصل تشریح شده است. بر اساس این محاسبات، میزان بازیابی روی در اثر افزایش دما و مقدار عوامل احیاء افزایش می‌یابد. احیای اکسید روی توسط کربن و سیلیسیم بر مبنای واکنش‌های (۵) – (۳) قابل انجام است:

$$ZnO(s) + 0.5C(s) = Zn(g) + 0.5CO_2 \quad (۳)$$

$$ZnO(s) + C(s) = Zn(g) + CO \quad (٤)$$

$$ZnO(s) + 0.5Si(s) = Zn(g) + 0.5SiO_2 \quad (۵)$$

اگر کربن بر اساس رابطه (۳) با اکسید روی واکنش دهد، یعنی به طورکامل به CO_2 تبدیل شود، به ازای احیای یک مول اکسید روی، ٦ گرم کربن مصرف خواهد شد. در صورتی که کربن بر اساس رابطه (٤) اکسید روی را احیاء نماید، به ازای هر یک مول اکسید روی ۱۲ گرم کربن مصرف خواهد شد. در واقع نسبت CO/CO_2 در سیستم مورد بررسی، مقدار کربن مورد نیاز برای احیای یک مول اکسید روی را تعیین می‌نماید. زمانی که سیلیسیم بر اساس رابطه (۵) اکسید روی را احیا می‌نماید، به ازای هر یک مول اکسید روی، ۱٤ گرم سیلیسیم مصرف خواهد شد. لذا وابسته به نسبت CO/CO_2 هر یک گرم کربن می‌تواند توسط ۲/۳۳–۱/۱۷ گرم سیلیسیم جایگزین شود. شکل (۵) کانتورهای بازیابی یکسان روی بر حسب مقادیر مختلف کربن و سیلیسیم در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را به نمایش گذاشته است. شیب این منحنی‌ها برای بازیابی‌های بیش‌تر از ۳۵٪ تقریباً ثابت بوده و معادل ۱/۵ می‌باشد. این بدان معناست که برای رسیدن به بازیابی یکسانی از روی، افزایش ۱/۵ گرم سیلیسیم، کاهش یک گرم کربن را جبران خواهد کرد. به عنوان مثال درحالی‌که برای دستیابی به بازیابی ۹۵٪ روی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نیاز به ۱۳٪ کربن است با افزایش ٦٪ سیلیسیم، همان مقدار بازیابی با ۹٪ کربن حاصل می‌شود. قابل ذکر است که مصرف بیش‌تر سیلیسیم در مقایسه با کربن، ناشی از جرم مولی بالاتر سیلیسیم نسبت به کربن (۲۸ گرم نسبت به ۱۲ گرم) است.

میزان بازیابی روی در نمونه‌هایی که از مخلوط غبار پیش‌عملیات با ۱۵٪ وزنی کربن به دست آمده است در شکل (٦) قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد افزایش دما و زمان، باعث افزایش بازیابی روی شده است. بیشترین میزان بازیابی در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد و به مقدار ٦۲٪ حاصل شده است. بر اساس محاسبات ترمودینامیکی، نمونه-های حاوی ۱۵٪ کربن در بازه‌ی دمایی ۱۰۵۰–۹۵۰ درجه سانتیگراد بازیابی ۱۰۰٪ را از خود نشان می‌دهند. اختلاف میان مقادیر محاسبه شده و مقادیر تجربی نشان می‌دهد برای رسیدن به مقادیر بالاتری از بازیابی روی نیازمند به زمان‌های بیشتر حرارت‌دهی هستیم.

بسیاری از محققین معتقدند احیای روی از غبار بیش‌تر از آنکه بر مبنای واکنش جامد–جامد میان اکسید روی و کربن انجام شود، بر مبنای واکنش جامد–گاز میان مونوکسید کربن و اکسید روی انجام می‌شود. رابطه (٦) این واکنش را نشان می‌دهد.

$$ZnO(s) + CO(s) = Zn(g) + CO_2 \quad (٦)$$

در این مقاله به منظور پیش بینی رفتار سینتیکی احیای غبار مورد استفاده از مدل هسته‌ی کوچک‌شونده استفاده شده است. این مدل قبلا توسط کیم و همکارانش [16] برای پیش بینی رفتار سینتیکی احیای اکسید روی در مجاورت کربن به کار گرفته شده است و انطباق مناسبی با نتایج تجربی نشان

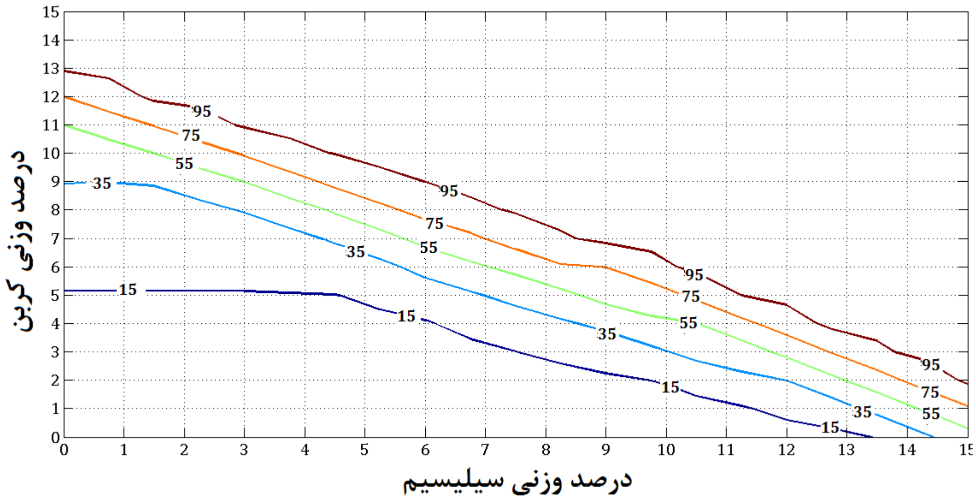
داده است. در این مدل که برای واکنش‌های ذره-سیال تعریف می‌شود، سطح خارجی ذره‌ی جامد در مجاورت گاز احیاء کننده، احیاء شده و هسته‌ای احیاء نشده باقی می‌ماند. این هسته با گذشت زمان و پیشرفت واکنش‌ها کوچک‌تر شده و در نهایت از بین می‌رود. در صورتی که محصولات ناشی از احیاء به صورت چگال و چسبنده باشند، در اثر احیاء به صورت لایه‌ای چسبنده (موسوم به لایه‌ی خاکستر) بر روی هسته واکنش نکرده تشکیل شده و مقاومتی را در برابر ورود و خروج گازهای احیاء کننده و محصولات گازی می‌نماید.

بر اساس مدل هسته‌ی کوچک شونده سه مقاومت اصلی، سرعت واکنش را تحت تاثیر خود قرار می‌دهند که شامل مقاومت نفوذی فیلم گازی، مقاومت نفوذی لایه‌ی خاکستر و مقاومت شیمیایی می باشند. روابط (۷-۹) ارتباط میان زمان واکنش و میزان پیشرفت واکنش برای سه مقاومت اصلی را نشان می‌دهند.

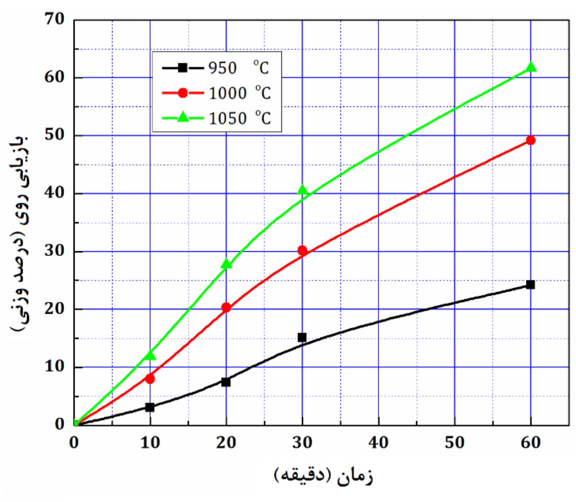
(۷) مقاومت شیمیایی $1- (1-x)^{1/3} = k.t$

(۸) مقاومت لایه خاکستر $1+2x- 3(1-x)^{2/3} = k.t$

(۹) مقاومت فیلم گازی $x = k.t$

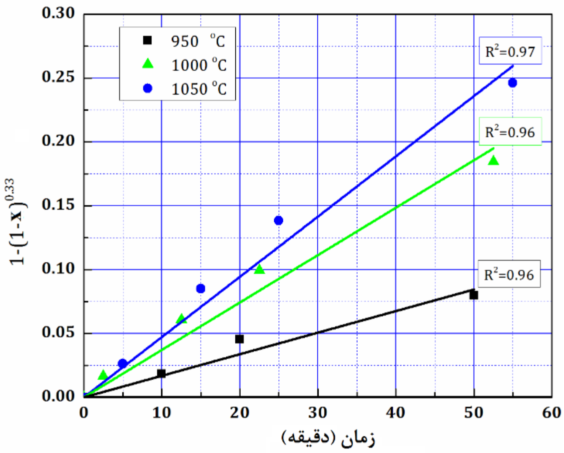


شکل ۵ کانتورهای بازیابی یکسان روی بر مبنای مقدار کربن و سیلیسیم (بر اساس نرم افزار FactSage)

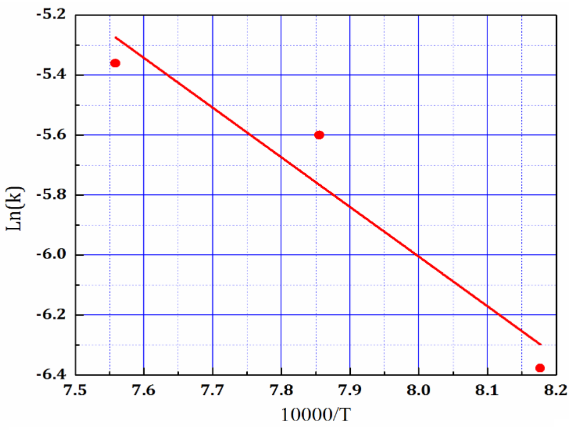


شکل ٦ بازیابی روی بر حسب زمان برای نمونه‌های حاوی ۱۵٪ کربن

در روابط فوق، x بخشی از روی است که احیاء شده است و k ثابت سرعت واکنش است. بر اساس نتایج مشاهده شده در شکل (٦)، بهترین انطباق میان نتایج برای رابطه (۷) حاصل شده است. شکل (۷) این مساله را به خوبی به نمایش گذاشته است. پارامتر R^2 (ضریب همبستگی) برای خطوط برازش شده در بازه ۰/۹۷ – ۰/۹٦ به دست آمده است که اعداد قابل قبولی به حساب می‌آیند. این موضوع صحت مدل پیشنهادی را تایید کرده و نشان می‌دهد فرایند بازیابی روی از غبار در مجاورت کربن، تحت کنترل واکنش شیمیایی است. شکل (۸) لگاریتم طبیعی ثابت سرعت بر حسب معکوس دما را نشان داده است. بر اساس داده‌های این نمودار مقدار انرژی فعال-سازی معادل ۱۳۸ کیلوژول بر مول به دست می‌آید. نتایج تحقیقات دیگر محققین نیز نشان می‌دهد واکنش احیای روی توسط کربن تحت کنترل واکنش شیمیایی است [17-24]. مقادیر انرژی فعال‌سازی در این تحقیقات در گســـتره‌ی وسیعی از ۳۸ تا ۳٥٦ کیلوژول بر مول قرار دارند. تحقیقی که توسط شیخ‌شاب بافقی و همکارانش [19] در سال ۲۰۱۳ انجام شده است از نظر مواد اولیه (غبار و گرافیت) بیش‌ترین نزدیکی را به پژوهش حاضر دارد که بر اساس آن انرژی فعال‌سازی برای گندله‌های مخلوط غبار و گرافیت ۱۰۳ کیلوژول بر مول گزارش شده است.



شکل ۷ تغییرات تابع $1-(1-x)^{1/3}$ بر حسب زمان

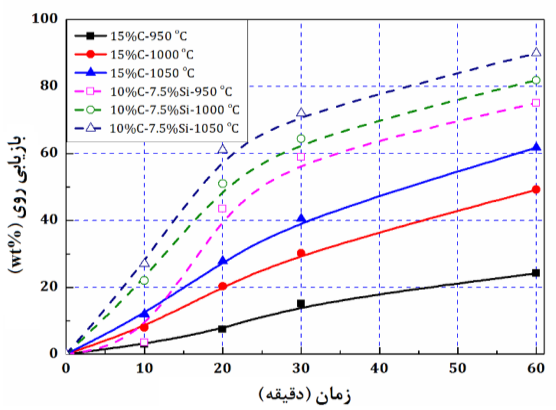


شکل ۸ تغییرات لگاریتم ثابت سرعت بر حسب معکوس دما

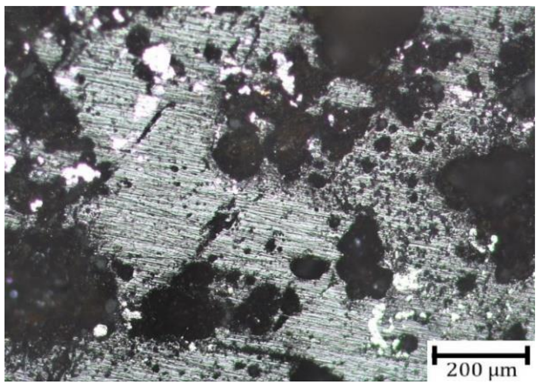
همانطور که قبلا نیز گفته شد برای دستیابی به مقدار یکسانی از بازیابی روی لازم است تا هر یک گرم کربن با ۱/۵ گرم سیلیسیم جایگزین شود. به همین منظور در آزمایش‌هایی که از مخلوط کربن و سیلیسیم به عنوان عامل احیاء استفاده شده است، ترکیبی از ۱۰٪ کربن و ۷/۵٪ سیلیسیم استفاده شده است تا نتایج به دست آمده از این نمونه‌ها با نتایج مربوط به نمونه‌های حاوی ۱۵٪ کربن قابل قیاس باشند. مقادیر بازیابی روی بر حسب زمان در حضور مخلوط کربن و سیلیسیم در شکل (۹) به نمایش گذاشته شده است. به منظور سهولت در مقایسه نتایج مربوط به بازیابی روی در غیاب سیلیسیم نیز در این شکل آورده شده است. بر اساس شکل (۹) جایگزینی کربن با سیلیسیم باعث افزایش چشمگیر راندمان احیاء در دما و زمان ثابت شده است. به عنوان مثال میزان بازیابی روی پس از ۳۰ دقیقه حرارت دهی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد از ۳۰٪ وزنی در غیاب سیلیسیم به ٦٤٪ در حضور سیلیسیم افزایش یافته است. علاوه بر این، نرخ احیاء در حضور سیلیسیم تا سه برابر افزایش یافته است. به عنوان مثال مقدار بازیابی‌ای که پس از یک ساعت در غیاب سیلیسیم محقق شده است (٤۹٪)، در حضور سیلیسیم پس از ۲۰ دقیقه حاصل شده است.

شیب منحنی بازیابی روی بر حسب زمان همچنین نشان می‌دهد که نرخ احیاء پس از ۳۰ دقیقه به طور محسوسی کاهش یافته است. پیش بینی می‌شود نرخ بالاتر احیاء در ۳۰ دقیقه ابتدایی حرارت دهی ناشی از تشکیل فاز مذاب سرباره باشد. مشاهدات عینی از جامد باقی مانده از نمونه‌های حاوی

سیلیسیم پس از یک ساعت حرارت دهی، تشکیل فاز سرباره را تایید می‌نماید. شکل (۱۰)، تصویر میکروسکپ نوری از جامد باقی مانده (پس از پولیش)، برای نمونه حرارت دهی شده به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و در حضور سیلیسیم را نشان می‌دهد. مناطق روشن، مربوط به فاز فلزی و مناطق تیره مربوط به حفرات محبوس در سرباره است. این حفرات یا در اثر کنده شدن ذرات غبار محبوس شده در سرباره در هنگام پولیش و یا در اثر محبوس شدن حباب‌های گازی در سرباره در حین انجماد، به وجود آمده‌اند. فاز فلزی عمدتاً فاز سرباره را شامل می‌شود و بخشی از آن نیز مربوط به آهن فلزی تولید شده در اثر احیاء است.

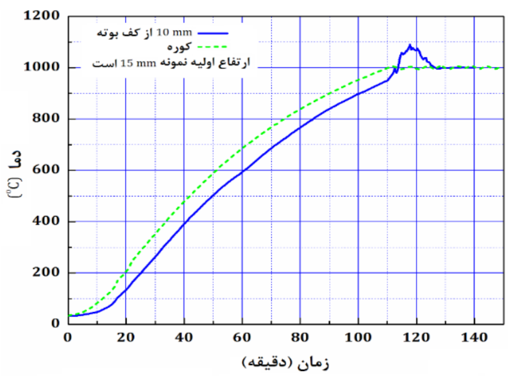


شکل ۹ بازیابی روی بر حسب زمان برای نمونه‌های حاوی ۱۰٪ کربن و ۷/۵ ٪ سیلیسیم



شکل ۱۰ تصویر متالوگرافی از سرباره‌ی منجمد شده پس از حرارت-دهی به مدت یک‌ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد

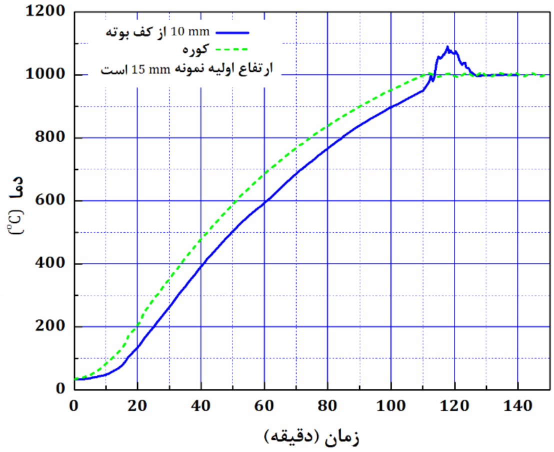
با توجه به گرمازابودن واکنش‌های سیلیکوترمی اکسیدهای آهن، دمای داخلی مخلوط غبار، کربن و فروسیلیسیم مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱۱) منحنی تغییرات دمایی داخل نمونه در ارتفاع ۱۰ میلی‌متری از کف بوته‌ی آلومینایی را نشان می‌دهد. زمانی که دمای نمونه به حدود ۹۵۰ درجه سانتیگراد می‌رسد، دما با سرعت بیشتری شروع به افزایش می‌کند. پس از گذشت چند دقیقه دمای نمونه به دمای بیشینه‌ی خود که در حدود ۱۰۹۰ درجه سانتیگراد است می‌رسد و پس از چند دقیقه نوسان دمایی در محدوده‌ی دمایی ۱۰۹۰-۱۰۶۰ درجه سانتیگراد مجدداً کاهش یافته و در نهایت در دمای کوره ثابت می‌ماند. محاسبات ترمودینامیکی توسط نرم افزار FactSage نشان می‌دهد دمای آدیاباتیک برای سیستم مورد بررسی معادل ۱۳۰۵ درجه سانتیگراد است. لذا احتمال افزایش موضعی دما به مقادیر بیشتر از مقادیر ثبت شده نیز وجود دارد. هو و همکارانش [8] در تحقیق خود که به بررسی احیای کربوترمی کنسانتره-های تیتانومگنتیت در مجاورت فروسیلیسیم پرداخته‌اند، افزایش دمای موضعی نمونه در اثر انجام واکنش‌های گرمازا با سیلیسیم را پیش‌بینی نموده‌اند. هر چند این محققین شواهدی تجربی برای این ادعای خود ارائه ننموده‌اند. بر اساس مشاهدات این محققین، واکنش‌های احیای کربوترمی و سیلیکوترمی در دماهای کم‌تر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و به طور همزمان انجام می‌شود و گرمای تولید شده توسط واکنش‌های سیلیکوترمی باعث افزایش احیای کربوترمی می-گردد. زامبرانو و همکارنش [7] نیز نشان دادند که افزایش ۲٪ فروسیلیسیم به کنسانتره‌های کرومیت در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد، ۹٪ از انرژی لازم برای واکنش‌های احیاء توسط کربن را جبران می‌نماید.



شکل ۱۱ منحنی دما-زمان برای نقطه‌ای از نمونه در ارتفاع ۱۰ میلی‌متری از کف بوتهٔ آلومینایی

تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به فاز سرباره‌ی منجمد شده از نمونه‌ی حرارت‌دهی شده در بوته آلومینا در شکل (۱۲) نشان داده شده است. بر اساس آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، سرباره‌ی منجمد شده حاوی اکسیدهای آهن، کلسیم و سیلیسیم به همراه مقادیر اندکی کربن و پتاسیم است. ترکیب موضعی نقاط مختلف سرباره‌ی منجمدشده (بر مبنای آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس) وجود آهن، کلسیم، سیلیسیم و مقادیر اندکی کربن را در تمامی موارد تایید می‌کند. کلر، سدیم، آلومینیم، منیزیم و پتاسیم نیز در برخی از نقاط سرباره مشاهده شده‌اند. بر اساس تحقیق جک و همکارانش [25] امکان تشکیل فاز مذاب سرباره در دماهای کم‌تر از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد در سیستم چهارتایی شامل ZnO, CaO $FeO, SiO_2,$ وجود دارد. لذا پیش‌بینی می‌شود افزایش دمـــای موضعی نمونه تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد باعث تشکیل مذاب سرباره از اکسیدهای ذکرشده گردد. تبخیر روی در اثر احیاء باعث افزایش نقطه‌ی ذوب سرباره شده و موجـــب منجمد شدن آن می‌شود. به منظور پیش‌بینی فوق، دو آزمایش طراحی و انجام گردید. در این آزمایش‌ها میزان کاهش وزن نمونه و بازیابی روی بلافاصله قبل و بعد از تشکیل فاز سرباره بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد میزان کاهـش وزن برای نمونه‌ای که فاقد سرباره مذاب بوده است (سرد شده پس از ۱۱۰ دقیقه حرارت دهی در دمـــای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) ۱/٤ ٪ و مقدار بازیابی روی ٦٪ بوده است. مقدار کاهش وزن و بازیابی روی برای نمونه‌ای که حاوی مقادیر قابل توجهی سرباره بوده است (سرد شده پس از ۱۲۵ دقیقه حرارت دهی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد)، ١٦/٩ ٪ و ٧٥٪ به دست آمده است. بنـــابرین بخش عمده‌ی بازیابی روی ناشی از تشکیل فاز سرباره‌ی مذاب و انحلال اکسید روی در آن بوده است.

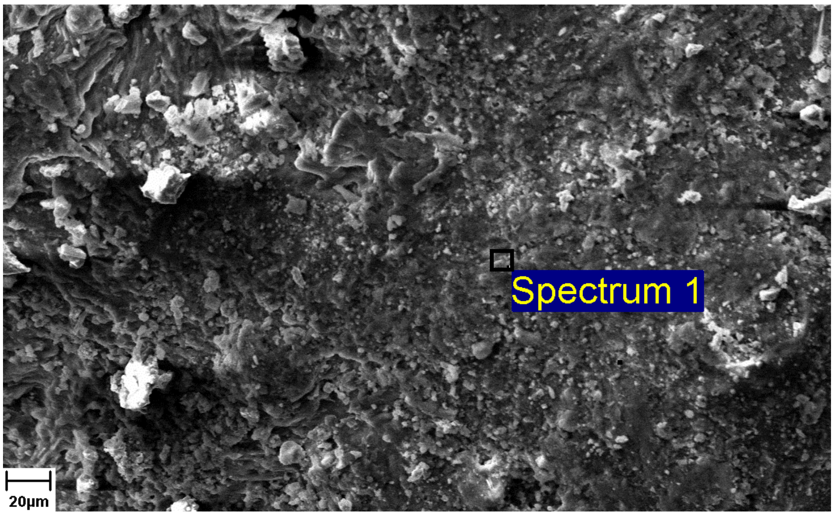
بر اساس مطالب بیان شده، بهبود سینتیک بازیابی روی در حضور فاز سرباره مذاب را می توان ناشی از دو عامل معرفی کرد. اول آنکه در اثر انحلال جزئی کربن در سرباره (در فصل مشترک ذرات گرافیت–سرباره)، واکنش احیای اکسید روی توسط کربن به صورت همگن در فاز مذاب انجام خواهد شد. دوم آنکه تشکیل سرباره‌ی مذاب باعث ایجاد فصل مشترک گسترده میان اکسید روی و عوامل احیاء شده است. در حضور سرباره‌ی مذاب، واکنش (٦) یک واکنش سیال–سیال (مایع–گاز) است و لذا می‌تواند سرعت بالاتری نسبت به واکنش جامد–سیال (ذره–گاز) داشته باشد.

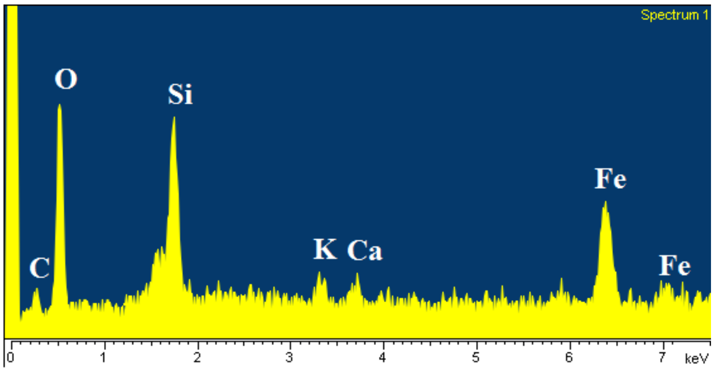


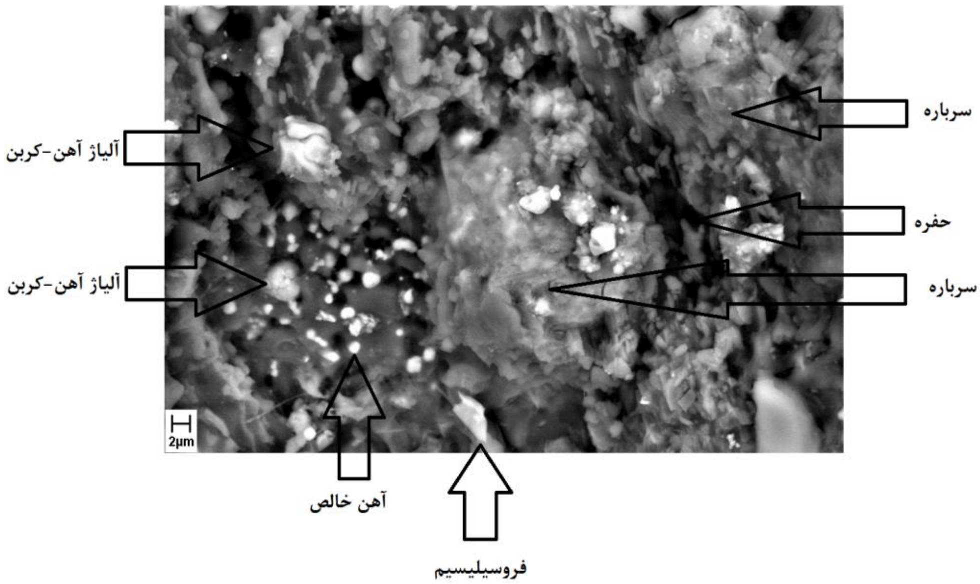
شکل ۱۲ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی در مد الکترون برگشتی و گراف آنالیز EDS از سرباره‌ی منجمد شده

سازوکار احیای غبار در حضور کربن و سیـــلیسیم را می‌توان به شکل زیر تشریح نمود. گرم نمودن نمونـــه تا دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد به تدریج باعث افزایش واکنش-های احیای اکسیدهای آهن توســـط سیلیسیم می‌گردد. این واکنش‌ها باعث افزایش موضعی دمای نمونه تا حدود ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد و تشکیل مذاب سرباره در فصل مشترک اکسیدهای فلزی می‌شود. با تشکیل سرباره و انحلال بیشتر اکسید روی در آن، واکنش‌های احیای کربوترمی اکسید روی موجود در سرباره شدت می‌یابد. این واکنش‌ها می‌تواند به صورت همگن میان کربن و اکسید روی محلول در سرباره انجام شود و یا بر اساس واکنش (٦) و در فصل مشترک حباب–سرباره اتفاق افتد. حباب گازی معمولاً در فصل مشترک کربن–سرباره جوانه زنی می‌کنند و حاوی CO, CO_2 و Zn هستند. آهن فلزی نیز می‌تواند در فصل مشترک سرباره–کربن و یا حباب–سرباره و به عنوان محصول واکنش‌های احیاء جوانه–زنی نماید. کاهش اکسید روی در سرباره به تدریج باعث افزایش نقطه ذوب آن می‌شود. از طرفی مصرف شدن سیلیسیم و کاهش واکنش‌های گرمازا باعث کاهش دمای نمونه شده و سرباره منجمد می‌گردد. بر مبنای آنالیز

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس وجود ذرات آهن خالص و ذرات آلیاژ آهن-کربن در سرباره‌ی منجمد شده تایید شده است. این فازها در شکل (۱۳) مشخص شده‌اند.







شکل ۱۳ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی در مد الکترون برگشتی از سرباره‌ی منجمد شده

نتیجه گیری

احیای غبار کوره قوس الکتریکی مجتمع فولاد اسفراین در حضور کربن و فروسیلیسیم (۷۵٪ سیلیسیم) در گستره‌ی دمایی ۱۰۵۰–۹۵۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد جایگزینی کربن با سیلیسیم باعث افزایش چشمگیر میزان بازیابی روی و همچنین نرخ احیاء (تا سه برابر) می‌شود. بررسی‌ها همچنین نشان می‌دهد علت اصلی بهبود سینتیک فرایند احیاء، تشکیل فاز مذاب سرباره است. مذاب سرباره می‌تواند به صورت جزئی کربن را در خود حل نموده و باعث انجام واکنش کربن و اکسید روی به طور همگن در مذاب شود. از طرفی فاز سرباره فصل مشترک گسترده‌تری میان مواد احیاء شونده و عوامل احیاء کننده فراهم می‌آورد. بنابرین می‌توان گفت با استفاده از فروسیلیسیم در کنار کربن می‌توان دما و زمان فرایند بازیابی روی از غبار در روش‌های حرارتی را کاهش داد و از این طریق بازدهی اقتصادی این فرایندها را بیش‌تر نمود.

مراجع

1. Al-harahsheh M., Kingman S., Al-Makhadmah L., Hamilton I.E., “Microwave treatment of electric arc furnace dust with PVC: dielectric characterization and pyrolysis-leaching”, *Journal of hazardous materials*, Vol. 274, pp. 87-97, (2014).
2. Suetens T., Klaasen B., Van Ackerw K., Blanpain B., “Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency”, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 65, pp. 152-167, (2014).
3. Zabett A., “Separation of Components in Waste Oxides by Evaporation and Condensation under Reduced Pressure”, Ph.D dissertation, Department of Materials Science and Engineering, McMaster University, (1999).
4. Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Katsiapi A., Leonardou S.A., "Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 1-7, (2010).
5. Grabdaa M., Kudlaka S.O., Shibata E., Nakamuraa T., “Vaporization of zinc during thermal treatment of ZnO with tetrabromobisphenol A (TBBPA)”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 187, pp. 473-479, (2011).
6. Grabda M., Oleszek S., Shibata E., Nakamura T., "Study on simultaneous recycling of EAF dust and plastic waste containing TBBPA", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 278, pp. 25-33, (2014).
7. Zambrano A.P., Takano C., Mourao M.B., Tagusagawa Y.S., Iguchi Y., "High Carbon Ferro-chromium Production by Self-reducing Process: Effects of Fe–Si and Fluxing Agent Additions", *ISIJ International*, Vol. 51, pp. 1296-1300, (2011).
8. Hu T., Lv X., Bai C., Lun Z., Qiu G., "Carbothermic Reduction of Titanomagnetite Concentrates with Ferrosilicon Addition", *ISIJ International*, Vol. 53, pp. 557-563, (2013).
9. Huang R., Lv X., Bai C., Zhang K., Qiu G., "Enhancement Reduction of Panzhihua Ilmenite Concentrate with Coke and Conglomeration of Metal with Ferrosilicon", *Steel Research International*, Vol. 84, pp. 892-899, (2013).
10. Hu T., Lv X., BaiC., "Enhanced Reduction of Coal-Containing Titanomagnetite Concentrates Briquette with

Multiple Layers in Rotary Hearth Furnace", *Steel Research International*, Vol. 87, pp. 494-500, (2016).

11. Min D.J., Han J.W., Chung W.S., "A Study of the Reduction Rate of FeO in Slag by Solid Carbon", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 30, pp. 215-221, (1999).
12. Moosavi nezhad S.M., Zabett A., "Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction of electric arc furnace dust in the presence of ferrosilicon", *CALPHAD*, Vol. 52, pp. 143-151, (2016).
13. Barcellos C.M.O., "magnetic and structural properties of goetitas doped with gallium", Dissertation (Master of Science), Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil, (2001).
14. Montenegro V., Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Leonardou S.A., "Hydrometallurgical treatment of steelmaking electric arc furnace dusts (EAFD) ", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 44, pp. 1058-1069, (2013).
15. Lee G.S., Song Y.J., "Recycling EAF dust by heat treatment with PVC", *Minerals Engineering*, Vol. 20, pp. 739-746, (2007).
16. Kim B.S., Yoo J.M., Park J.T., Lee J.C., "A kinetic study of the carbothermic reduction of zinc oxide with various additives", *Materials Transactions*, Vol. 47, pp. 2421-2426, (2006).
17. Melamuda S.G., Maltsev V.A., Yurev B.P., "Kinetic Analysis of the Reduction of Zinc and Iron Oxides from Dust and Slurry", *Steel in Translation*, Vol. 43, pp. 94-98, (2013).
18. Zhang H., Li J., Xu A., Yang Q., He D., Tian N., "Carbothermic Reduction of Zinc and Iron Oxides in Electric Arc Furnace Dust", *Journal of Iron and Steel research International*, Vol. 21, pp. 427-432, (2014).
19. Bafghi M.Sh., Karimi M., Adeli M., "A kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide from electric arc furnace dust", *Iranian Journal of Materials science and Engineering*, Vol. 10, pp. 18-30, (2013).
20. Hsu H.C., Lin C., Chen H.K., "Zinc Recovery from Spent ZnO Catalyst by Carbon in the Presence of Calcium Carbonate", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 35, pp. 55-63, (2004).
21. Chen H.K., "Kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide", *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Vol. 30, pp. 292-296, (2001).
22. Lee J-J., Lin C-I., Chen H-I., "Carbothermal Reduction of Zinc Ferrite", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 32, pp. 1033-1040, (2001).
23. Morcali M.H., Yucel O., Aydin A., Derin B., "Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace", *Journal of Mining and Metallurgy B*, Vol. 48, pp. 173-184, (2012).
24. Wang X., Yang D., Ju S., Peng J., Duan X., "Thermodynamics and kinetics of carbothermal reduction of zinc ferrite by microwave heating", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, pp. 3808-3815, (2013)

25. Jak E., Zhao B., Hayes P.C., "Experimental Study of Phase Equilibria in the FeO-ZnO- ($CaO + SiO_2$) System with CaO/SiO_2 Weight Ratios of 0.33, 0.93, and 1.2 in Equilibrium with Metallic Iron", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 33, pp. 877-890, (2002).